

MINISTER OF INDUSTRY, COMMERCE AND TRADES
D.G.P.I. - ITALIAN PATENTS AND TRADEMARKS OFFICE

PATENT FOR INDUSTRIAL INVENTION

No. 01245551

The present patent is granted for the invention under the following application:

[illegible]
000369 91 Turin May 17, 1991 C-08C

HOLDER: FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.P.A.
LOC. CASTEL ROMANO, ROME

REPRESENTATIVE: PLEBANI RINALDO

ADDRESS: STUDIO TORTA SOCIETA' SEMPLICE
VIA VIOTTI 9
10100 TURIN

TITLE: METHOD FOR VULCANIZATION OF AN ELASTOMER WITHOUT SULFUR AND SELF-VULCANIZING MIXTURES BASED ON EPOXIDATED ELASTOMERS.

INVENTOR: FRANCO CATALDO, CARLO PALMA

Rome, Sept. 29, 1994

THE DIRECTOR
(GIOVANNA MORELLI)

BEST AVAILABLE COPY

TO THE MINISTER OF INDUSTRY, COMMERCE AND TRADES

FORM A

Central Patent Office [UCS], Rome

PATENT APPLICATION FOR INDUSTRIAL INVENTION

A. Applicant

1) Designation: FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A. SP
Residence: Castel Romano (Rome) Code: 00886721000

B. Representative of the applicant before the UCS

name: Rinaldo Plebani and others
office: STUDIO TORTA Societa Semplice
via Viotti at 0009 city: TURIN cap: 10121 (prov) TO

C. Elective domicile: --

D. Title: METHOD FOR VULCANIZATION OF AN ELASTOMER WITHOUT SULFUR AND SELF-VULCANIZING MIXTURES BASED ON EPOXIDATED ELASTOMERS

E. Designated inventors:

- 1) Franco Cataldo
- 2) Carlo Palma

F. Priority: --

G. Qualified Center of Microorganism Culture Collection: --

H. Special notations:

General power of attorney filed on January 22, 1988, roll No. 67 039-A/88.

Enclosed documentation

- Doc. 1) 2 copies 21 pp. abstract with main drawing, specification and claims (mandatory 2 copies)
Doc. 2) drawing (mandatory if cited in specification, 2 copies)
Doc. 3) 1 general power of attorney
Doc. 4) 1 designation of inventor
Doc. 5) priority documents with translation in Italian
Doc. 6) authorization or instrument of assignment
Doc. 7) complete name of the applicant

A) certification of payment, total Lira: three hundred seventy five thousand
B) stamp tax for patent certification, Lira: ten thousand

Drawn up: May 17, 1991 Signature of applicant(s): [signature]

Continued yes/no: no Rinaldo Plebani

Authentic copy of present instrument requested, yes/no: yes

Provincial office of ministry: Turin Code: 01

Filing Record Application No. TO91A000369 Reg. A

In the year nineteen hundred ninety one, on the seventeenth day of the month of May,
the applicant(s) indicated above presented to me, the undersigned, the present application, along with 00
additional pages, for the issuance of the above-indicated patent.

I. Various notations of the notarizing official: [round seal]

Filed by: Roberto Faccilongo [sig.] The notarizing official: [sig.]

FORM A

**ABSTRACT OF INVENTION WITH MAIN DRAWING, SPECIFICATION AND CLAIM
APPLICATION NO.: TO91A900369 FILING DATE: MAY 17, 1991**

D. TITLE: METHOD FOR VULCANIZATION OF AN ELASTOMER WITHOUT SULFUR AND SELF-VULCANIZING MIXTURES BASED ON EPOXIDATED ELASTOMERS.

L. ABSTRACT

Method for carrying out the vulcanization of elastomers without sulfur, consisting in epoxidating to a predetermined degree an elastomer such as natural rubber (NR), preparing a mixture including the epoxidated elastomer, other elastomers if any, and a predetermined quantity of at least one compound of formula

R1 - R - R2

where R is arylene, alkylene, alkenylene, whether or not substituted, or a mixture of same, and where R1 and R2 are a carboxylic group, an amine group, or a sulfonic or chlorosulfonic group, regardless of which, and subsequently treating the thus prepared mixture with heat and pressure.

SPECIFICATION

of patent for industrial invention,
of FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A.,
of Italian nationality
at 00129 CASTEL ROMANO (ROME) – via del Fosso del Salceto 13/15
Inventors: Franco Cataldo, Carlo Palma [stamp: TO91A000369]

The present invention concerns a method for carrying out the vulcanization of an elastomer without use of sulfur or compounds containing sulfur. The invention also pertains to self-vulcanizing mixtures containing at least one elastomer epoxidated to a predetermined degree.

It is known that mixtures based on rubbers and elastomers in general, in order to yield useful products, need to undergo a process of vulcanization, also known as "cross linking", during which transverse bonds are created between the different polymer chains of the elastomers; normally, such transverse bonds are composed of sulfur (S) bridges, which are created by adding S in the allyl position to the double bonds of the polymer chains, which addition is promoted and catalyzed by suitable substances known as accelerants, among which are TMTM (tetramethylthiouram monosulfur) and TMDT (tetramethylthiouram disulfur). However, the use of some such products may entail the formation of products potentially harmful to health.

A known alternative to vulcanization with sulfur is vulcanization based on the use of peroxides; such a process, however, presents an elevated cost, and it is hard to implement due to the difficulty of use involved in the use of peroxides.

The purpose of the invention is to realize a method of vulcanization that is lacking in the inconveniences of the known methods, in particular, one that has limited cost, does not entail risks to the workers, and minimizes the problems connected with the control of the vulcanization temperature. The method can be used to obtain parts for tires and other rubber articles. Another purpose of the invention is to obtain self-vulcanizing mixtures containing at least one epoxidated elastomer, the majority of which can be used to realize safe and non-toxic products for applications in which the product, for example the nipple of a baby's bottle, can come in contact with food and/or with the skin or the mucous membranes of a living creature.

The aforesaid purposes are accomplished by the invention, based on which a method is realized for carrying out the vulcanization of elastomers without sulfur, characterized in that it comprises the following phases:

- preparing a mixture including at least one elastomer epoxidated to a predetermined degree and a predetermined quantity of at least one compound of formula

R1 - R - R2

where R is arylene, alkylene, alkenylene, whether or not substituted, or a mixture of same, and where R1 and R2 are a carboxylic group, an amine group, or a sulfonic or chlorsulfonic group, regardless of which; and

- subsequently treating the thus prepared mixture with heat and pressure.

The invention being furthermore with respect to a self-vulcanizing mixture containing at least one elastomer epoxidated to a predetermined degree, characterized in that it comprises a predetermined percentage of one or more vulcanizing agents of formula

R1 - R - R2

where R is arylene, alkylene, alkenylene, whether or not substituted, or a mixture of same, and where R1 and R2 are a carboxylic group, an amine group, or a sulfonic or chlorsulfonic group, regardless of which.

Also coming within the purposes of the invention is a self-vulcanizing mixture containing at least one elastomer epoxidated to a predetermined degree, characterized in that it comprises a predetermined quantity of a second elastomer in which the repetitive units of the polymer chain present at least one carboxylic group.

According to the preferred embodiment of the invention, one starts with a natural rubber already epoxidated (ENR) to a predetermined degree of epoxidation, comprised between, for example, 25 and 50 molar %, which is available under the name of EPOXIPRENE (registered trademark) from the MRPRA

(Malaysian Rubber Producers' Research Association), and adds to this, in controlled quantities, for example, between 5 and 25-30 phr (parts by weight for every 100 parts by weight of rubber), a vulcanizing agent comprised of a bicarboxylic or polycarboxylic organic acid or a mixture of bi- and/or polycarboxylic acids. For special applications, the bi- or polycarboxylic acid added may be even greater. One can also use one or more of the following acids, by themselves or, where possible or appropriate, mixed together: oxalic, malic, succinic, glutaric, adipic, sebacic, maleic, fumaric, phthalic, isophthalic, terephthalic, citric. In particular, it has been found to be appropriate to use, in combination with the bicarboxylic acid most suitable to the specific application, another bicarboxylic acid having an elevated pK_a , in this case comprised between 0.5 and 5.5, for example, fumaric acid, which acts as an accelerant.

According to the invention, besides the bi- or polycarboxylic acids, the vulcanizing agents used in combination with an elastomer of predetermined degree of epoxidation can also be diamines, such as hexamethylene diamine, or compounds having a molecule presenting at least two sulfonic or chlorsulfonic groups, or even compounds having a molecule comprising at least one carboxylic group in combination with an amine and/or sulfonic or chlorsulfonic group, or even at least one amine group and one sulfonic or chlorsulfonic group. All these groups, in fact, have the ability to open the epoxy ring, enabling the

transverse addition of the vulcanizing agent on two adjacent polymer chains of elastomer, according to the following schemes:

(A) – Addition via carboxylic groups

[formulas]

(B) – Addition via amine groups

[formulas]

(C) – Addition via sulfonic groups

[formulas]

The method of vulcanization according to the invention is therefore characterized by the fact that a mixture is prepared on the basis of epoxidized elastomers and one or more compounds (separately or mixed together) are used in it as vulcanizing agents, corresponding to the general formula



where R is arylene, alkylene, alkenylene, whether or not substituted, or a mixture of same, and where R₁ and R₂ are a carboxylic group, an amine group, or a sulfonic or chlorsulfonic group, regardless of which.

Subsequently, said mixture, usually after being molded or with possible coupling to auxiliary elements such as fabric or the like, is subjected, once the final product has been obtained with it, to the action of heat and of pressure according to the well known vulcanization techniques as are normally used in vulcanization with sulfur, until one achieves the complete reaction of the R₁ and R₂ functional groups of

the vulcanizing agent on the epoxy rings of the elastomer. For example, said vulcanization phase consists in keeping the mixture under pressure at a temperature between 130 and 180 degrees C for 20-60 minutes.

According to one of the primary characteristics of the invention, thanks to the fact that, by appropriately selecting the vulcanizing agent(s), the length of the -R- group can be established at will, achieving vulcanizing elastomers having a priori predetermined characteristics of rigidity and flexibility; in fact, by using vulcanizing compounds according to the invention, in which the length of the - R- group is reduced, for example, succinic or glutaric acid, or tetramethylene diamine, one will obtain a vulcanizing product in which the polymer chains of the elastomer are connected by transverse elements of reduced length and, consequently, the vulcanized elastomer will have a certain rigidity. On the other hand, by using vulcanizing compounds according to the invention in which the length of the - R- group is longer, for example, sebacic acid, one will obtain a vulcanized product in which the polymer chains of the elastomer are connected by transverse elements of increased length, which allow the polymer chains linked together to move relatively freely with respect to each other, furnishing a vulcanized elastomeric product having elevated flexibility.

According to the invention, furthermore, it is possible to influence the viscoelastic characteristics of the vulcanized product not only by the opportune choice of the chemical nature (if R is arylene, the steric

hindrance of the transverse chains will be quite different from that achieved when R is, instead, alkylene, with the obvious consequences for the viscoelastic properties of the final vulcanized product) or the length of the - R- group, but also by the choice of the degree of epoxidation of the epoxidated elastomer that is part of the starting mixture, through an appropriate stoichiometric dosage of the vulcanizing agent or agents and, finally, by the combination use of vulcanizing agents having different - R- groups and possibly also different functional R₁ and R₂ groups. One thus obtains a very high operational flexibility, making it possible to easily adapt the properties of the vulcanized product to the requirements during the production phase.

In the case where both R₁ and R₂ are carboxyls, one will obtain transverse bonds between the elastomer chains of exclusively polyester type, according to scheme (A). By a further characteristic of the invention, one also arrives at the same results by means of a mixture in which the vulcanizing agent is one of the elastomers of the mixture itself, appropriately functionalized by carboxylic side groups. In this case as well, one starts with an elastomer epoxidated to a predetermined degree, such as ENR 25 or 50, and one prepares a mixture with this by mixing it with possible ballast, such as carbon black, and with another elastomer, in which the repetitive units of the polymer chain present at least one carboxylic group, for

example, as defined by a butadiene/acrylic acid copolymer, such as the product going by the name of KRYNAC (Registered Trademark), and which is distributed by POLYSAR of the BAYER group, which is in fact a butadiene/acrylic acid copolymer with 30 mol. % of acrylic acid. During the subsequent phase of vulcanization, which is carried out in the same way as described above, one then obtains a lateral connection between the chains of ENR and KRYNAC with formation of ester bridges, by the following scheme:

[formulas] (D)

The resulting vulcanized product, while not having the characteristic of being able to present a controlled flexibility based on a suitable choice of the length of the side chains (these are in fact all of equal length, according to the reaction scheme (D)), nevertheless presents the characteristic of not being toxic, such as the products which can be obtained from the mixtures of ENR with bi- or polycarboxylic acids.

Based on what has been set forth, these latter mixtures, whether those in which one uses diamines or bisulfonated molecules in place of the organic acids, or those based on ENR-KRYNAC, can therefore be

defined as "self-vulcanizing" or "self-cross-linking" mixtures, in that, being placed in vulcanization conditions, they give rise to the formation of transverse bonds between the elastomer chains without requiring the presence of sulfur or the traditional sulfur-based accelerants, or peroxides. Such a definition proves to be particularly suitable for the mixtures based on epoxidized elastomers and elastomers provided with carboxylic groups in the repetitive units: whereas, strictly speaking, in the case of mixtures of epoxidized elastomer and compounds of formula (1), the latter can in fact be viewed as being new vulcanizing agents, specifically alternative to both sulfur and peroxides, in the case when the addition reaction at the epoxy ring with formation of esters occurs directly between the elastomers, even though different from each other, the starting mixture will contain, apart from possible ballast, only elastomers, and is therefore self-vulcanizing, properly speaking.

The invention shall now be described with reference to several specific sample embodiments.

EXAMPLE 1 – formulation with elevated hardness

Operating with an open 14x16 inch, two roller mixer, for 6 minutes, one prepares a mixture having the following composition:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25 TM)	100 phr
carbon black (N326)	80 phr
citric acid	20 phr

terephthalic acid 5 phr

The polymer epoxidated to 25 mol. % (ENR-25) is furnished by the MRPRA (Malaysian Rubber Producers' Research Association). The mixture is then placed under a press at 160 degrees C for 20 minutes and the vulcanized product obtained is subjected to the traditional mechanical (tensile strength, impact strength, hardness) and rheometric tests, following the ASTM standards D2240, D2632, D2048, D412. The results obtained are as follows:

- Mechanical tests:

Modulus at 10% elongation 2.22 Mpa

" at 25% 5.22

" at 50% 12.50

Elongation at rupture 52.9%

Breaking load 13.50 Mpa

Hardness (Shore-A) 95

Hardness (Shore-D) 50

- Impact strength (rheometer Monsanto MDR 2000E) at 160 degrees C:

ML (minimum modulus) 7.82 dN.m

MH (maximum modulus) 56.87 "

T10 (time at 10% torque) 0.23 minutes

T50 (" 50%) 1.09 minutes

T90 (" 90%) 4.19 minutes

- TAN delta (damping) 0.017

EXAMPLE 2 – formulation with medium hardness

Operating as in example 1, one prepares a mixture having the following composition:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25 TM)	90 phr
Chlorinated butyl rubber	10 phr
carbon black (N660)	80 phr
citric acid	2.5 phr
sebacic acid	5.0 phr
zinc oxide	0.6 phr

The mixture is then placed under a press at 170 degrees C for 60 minutes and the vulcanized product obtained is subjected to testing, according to ASTM D2240, D2632, D2048, D412. The results obtained are as follows:

- Mechanical tests:

Modulus at 10% elongation	0.64 Mpa
" at 25%	1.57
" at 50%	3.52
Elongation at rupture	89.4%
Breaking load	7.83 Mpa
Hardness (Shore-A)	78

- Flexometer FIRESTONE (generating of heat):

Final temperature	84 degrees C
Deflection before the test	7.1 mm
Deflection after the test	10.3 mm
- TAN delta (damping)	0.663 (at -20 degrees C) 0.705 (at 0 degrees C) 0.690 (at +80 degrees C)

EXAMPLE 3 – formulation with low hardness

Operating as in example 1, one prepares a mixture having the following composition:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25 TM)	100 phr
carbon black (N660)	50 phr
maleic acid	1.5 phr
citric acid	1.5 phr

The mixture is then placed under a press at 170 degrees C for 60 minutes and the vulcanized product obtained is subjected to testing, according to ASTM D2240, D2632, D2048, D412. The results obtained are as follows:

- Rheometer Monsanto MDR2000E (performed at 193 degrees C):

ML	1.19
MH	12.02
T10	0.50
T50	6.22
T90	34.50

- Mechanical tests:

Modulus at 10% elongation	0.32 Mpa
" at 25%	0.73
" at 50%	1.31
Modulus at 100% elongation	2.92 Mpa
" at 150%	5.25
" at 200%	8.01
Elongation at rupture	200%

Breaking load	8.01 Mpa
Hardness (Shore-A)	63
- Flexometer FIRESTONE (generating of heat):	
Final temperature	98 degrees C
Deflection before the test	13.7 mm
Deflection after the test	16.1 mm
- TAN delta (damping)	0.231 (at +30 degrees C)

EXAMPLE 4

Operating as in example 1, mixtures were prepared, designated A through D, having the composition indicated in Table 1. The mixtures were subsequently placed under a press operating at 160 degrees C for 45 minutes. Finally, the vulcanized product so obtained was subjected to testing, according to ASTM D2240, D2048, D2632, D412, repeating the mechanical elongation test on specimens only vulcanized and on specimens vulcanized and aged by keeping in air for three days at 70 degrees C. The results are presented in Table 1.

TABLE 1
A B

Composition (phr)	
ENR-25	
carbon black N339	[data, see original]
terephthalic acid	
adipic acid	
fumaric acid	
sebacic acid	
Rheometer	ML
at 193 deg. C	MH
Monsanto	T10
MDR2000E	T50
	T90
Stretch test	CR
(no aging)	25%
	50%
	100%
	AR
	CR
Stretch test	25%
(aging)	50%
	100%
	AR

Shore A

CR = breaking load; AR = tensile strength

EXAMPLE 5

Operating as in example 1, a mixture is prepared having the following composition:

KRYNAC 221 (TM)	100 phr
ENR-50 (EPOXIPRENE 50) (TM)	50 phr
carbon black (N220)	45 phr

KRYNAC (an elastomer functionalized with carboxylic groups consisting of a butadiene/acrylic acid copolymer with 30 mol. % of acrylic acid) is distributed by POLYSAR (BAYER). The mixture is then

placed under a press at 150 degrees C for 45 minutes and the vulcanized product obtained is subjected to testing, according to ASTM D2240, D2632, D2048, D412, comparing (but limited only to the mechanical tests for tensile strength) specimens only vulcanized (that is, hot processed under pressure) and specimens vulcanized and aged by keeping them in air for three days at 70 degrees C. The results obtained are as follows:

- Rheometer Monsanto MDR2000E at 193 degrees C:

ML	1.15
MH	16.50
T10	0.51
T50	4.47
T90	19.57

- Stretch tests (comparative on vulcanizate):

	Normal	Aged
Modulus at 10%	0.51 Mpa	0.59 MPa
" at 25%	0.86	0.98
" at 50%	1.61	2.01
" at 100%	2.88	4.23
" at 200%	7.83	-
Elongation at rupture	227%	177%
Breaking load	9.56 MPa	10.2 MPa
Hardness (Shore-A)	72	-
Yerzley resilience	15%	-

- Flexometer FIRESTONE (on vulcanizate):

Final temperature	124 degrees C
Deflection before the test	11.1 mm
Deflection after the test	13.4 mm
- TAN delta (damping)	0.679 (at 0 degrees C) 0.178 (at +60 degrees C)

EXAMPLE 6

Operating as in example 1, but in a closed mixer (Brabender plasticorder type), a mixture is prepared having the following composition:

KRYNAC 221 (TM) 50 phr
 ENR-50 (EPOXIPRENE 50) (TM) 50 phr
 NEOPRENE (polychloroprene) 50 phr

The mixture has the following rheometric properties:

- Rheometer Monsanto MDR2000E at 193 degrees C:

ML	0.70
MH	6.12
T10	1.20
T50	7.56
T90	21.40

Furthermore, two "blank" mixtures were prepared, one based solely on epoxidated natural rubber (EPOXIPRENE-50) and the other one based only on KRYNAC 221. Both such mixtures show absence of vulcanization in the mechanical test (MH-ML = 0).

CLAIMS

1. Method for carrying out the vulcanization of elastomers without sulfur, characterized in that it comprises the following phases:

- preparing a mixture including at least one elastomer epoxidized to a predetermined degree and a predetermined quantity of at least one compound of formula

R1 - R - R2

where R is arylene, alkylene, alkenylene, whether or not substituted, or a mixture of same, and where R1 and R2 are a carboxylic group, an amine group, or a sulfonic or chlorsulfonic group, regardless of which; and

- subsequently treating the thus prepared mixture with heat and pressure.
- 2. Method per claim 1, characterized in that said mixture is treated under a press at a temperature between 130 and 180 degrees C for a time between 20 and 60 minutes, so as to obtain the complete chemical reaction of addition of said R1 and R2 groups to the epoxy rings of the epoxidated elastomer.
- 3. Method according to any one of the preceding claims, characterized in that said mixture contains a plurality of different chemical compounds mixed together and all of them corresponding to the general formula R1-R-R2, where R, R1 and R2 are as defined in claim 1; the total quantity by weight, referred to the total weight of the epoxidated elastomer, of said chemical compounds being between 0.1 and 30 parts by weight for every 100 parts by weight of the epoxidated elastomer.

4. Method according to any one of the preceding claims, characterized in that said mixture is prepared by mixing an elastomer epoxidated to a degree between 20 and 50 mol. % with a bi- or polycarboxylic acid from the group consisting of oxalic, malic, succinic, glutaric, adipic, sebacic, maleic, fumaric, phthalic, isophthalic, terephthalic, citric, or with a mixture of two or more of same.
5. Method per claim 4, characterized in that, to prepare said mixture, one uses at least one bi- or polycarboxylic acid having pK_a between 0.5 and 5.5, as an accelerant.
6. Self-vulcanizing mixture containing at least one elastomer epoxidated to a predetermined degree, characterized in that it contains a predetermined percentage of one or more vulcanizing agents of formula
$$R_1 - R - R_2$$
where R is arylene, alkylene, alkenylene, whether or not substituted, or a mixture of same, and where R_1 and R_2 are a carboxylic group, an amine group, or a sulfonic or chlorsulfonic group, regardless of which.
7. Mixture per claim 6, characterized in that it contains from 0.1 to 30 parts by weight, for every 100 parts of epoxidated elastomer, of a bi- or polycarboxylic acid chosen from the group consisting of:

- oxalic, malic, succinic, glutaric, adipic, sebacic, maleic, fumaric, phthalic, isophthalic, terephthalic, citric, or a mixture of same.
8. Mixture per claim 7, characterized in that it comprises a mixture of at least two of said bi- or polycarboxylic acids, in which one of said acids has an elevated pK.
 9. Mixture per claim 6, characterized in that it comprises a predetermined percentage of a diamine.
 10. Self-vulcanizing mixture containing at least one elastomer epoxidized to a predetermined degree, characterized in that it comprises a predetermined quantity of a second elastomer in which the repetitive units of the polymer chain have at least one carboxylic group.
 11. Mixture per claim 10, characterized in that it comprises at least one epoxidated elastomer and at least one butadiene/acrylic acid copolymer.
 12. Mixture per claim 11, characterized in that said butadiene/acrylic acid copolymer is 30 mol. % acrylic acid, and in that said epoxidated elastomer is ENR of 25 or 50 mol. % epoxidation.
 13. Mixture per one of claims 10 to 12, characterized in that it also comprises polychloroprene.

p.i.: FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A.

Rinaldo Plebani
(Reg. No. 358)
[signature, seal]

[tax stamps, round seal]

INSTRUMENT OF DESIGNATION OF INVENTOR

Messrs. Luigi Boggio, Guido Bongiovanni, Luigi Franzolin, Paolo Jorio, Corrado Modugno, Anna Maria Piano, Rinaldo Plebani and Roberto Prato, of the STUDIO TORTA Societa Semplice,

Agents of FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A., of Italian nationality,

with main office at 00129 Castel Romano (Rome), Via del Fosso del Salceto, 13/15

for the filing in Italy of the Patent application for industrial invention: TO91A000369
entitled:

"METHOD FOR VULCANIZATION OF AN ELASTOMER WITHOUT SULFUR AND SELF-VULCANIZING MIXTURES BASED ON EPOXIDATED ELASTOMERS"

designate by the present instrument, as the inventors in the aforesaid application:

Franco Cataldo
Carlo Palma

Turin, May 16, 1991

The Agent
[signature]
Rinaldo Plebani



MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
D.G.P.I - UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

N. 01245551

Il presente brevetto viene concesso per l'invenzione oggetto della domanda sotto specificata:

num. domanda	anno	U.P.I.C.A.	data pres. domanda	classifica
000369	91	TORINO	17/05/1991	C-08C

TITOLARE FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.P.A.
LOC. CASTEL ROMANO ROMA

RAPPR.TE PLEBANI RINALDO

INDIRIZZO STUDIO TORTA SOCIETA' SEMPLICE
VIA VIOTTI 9
10100 TORINO

TITOLO PROCEDIMENTO PER LA VULCANIZZAZIONE SENZA
ZOLFO DI UN ELASTOMERO E MESCOLE
AUTOVULCANIZZANTI A BASE DI ELASTOMERI
EPOSSIDATI.

INVENTORE CATALDO FRANCO
PALMA CARLO

Roma, 29 SETTEMBRE 1994

IL DIRIGENTE
(GIOVANNA MORELLI)

**AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO CENTRALE BREVETTI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE**

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A. I.S.P.
Residenza Castel Romano (Roma) codice 00886721000

2) Denominazione _____ Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.C.B.

denominazione studio o appartamento **Viotti** | n. 0009 città **TORINO** | cap **10121** (prov) **J9**
via L.

C. DOMICILIO ELETTIVO DESTINATARIO

via [] - - - - - b. [] city [] - - - - cap [] (prov) []

8. 11010

**PROCEDIMENTO PER LA VULCANIZZAZIONE SENZA ZOLFO DI UN ELASTOMERO E
MEScole AUTOVULCANIZZANTI A BASE DI ELASTOMERI EPOSSIDATI.**

E INVENTORI DESIGNATI

INVENTOR'S DESIGNATION Legion No. 1000
CATALDO Franco 3) _____
PALMA Carlo 4) _____

E. PRIORITÀ

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

Procura Generale depositata il 22 Gennaio 1988, protocollo numero
67 039-A/88.

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es. 2 PROV. D. pag. 21 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatori 2 esemplari)

Doc. 4) RS designazione inventore
Doc. 5) RS documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6) RIS. autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) RIS. nominativo completo del richiedente

B) attestati di versamento, totale lire **Trecentosettantacinquemila**
B) marche da bollo per attestato di brevetto di lire **Diecimila**

COMPILATO IL 17/05/1991 **FIRMA DEL(II) RICHIEDENTE (I)** PLEBANI Rina M6
CONTINUA S/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIENDE COPIA AUTENTICA SI/NO S/

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI TORINO | codice 01
VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA 1-2024-000240 Reg.A

U/I si dichiara il corrispondente bollino non presentato e me anticipo la pre-approvazione corredato di n. 00 fatti aggiuntivi per la concessione del brevetto sottoscritto.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL VETROSTARTE
L'UFFICIALE POGANTE

Roberto FACCILONGO - Giulio Perugini

PROSPECTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

1091A0003691

REG. A

DATA DI DEPOSITO

17/05/1991

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

17/05/1991

B. TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA VULCANIZZAZIONE SENZA ZOLFO DI UN ELASTOMERO E MESCOLE AUTOVULCANIZZANTI A BASE DI ELASTOMERI EPOSSIDATI.

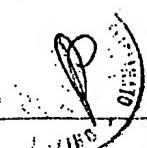
L. RIASSUNTO

Procedimento per effettuare la vulcanizzazione senza zolfo di elastomeri consistente nell' epossidare ad un grado prefissato un elastomero, per esempio gomma naturale (NR), nel preparare una mescola includente l' elastomero epossidato, eventuali altri elastomeri e una quantità prefissata di almeno un composto di formula

R1 - R - R2

dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R1 e R2 sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico, e nel trattare successivamente a caldo e sotto pressione la mescola così preparata.

M. DISEGNO



D E S C R I Z I O N E

di brevetto per Invenzione Industriale,
di FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A.,
di nazionalità Italiana.
a 00129 CASTEL ROMANO (ROMA) - via del Fosso del
Salceto 13/15

Inventori: Franco CATALDO, Carlo PALMA

1091A000363

*** *** ***

La presente invenzione è relativa ad un procedimento per effettuare la vulcanizzazione di un elastomero senza uso di zolfo o di composti contenenti zolfo. L' invenzione è pure relativa a mescole autovulcanizzanti contenenti almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato.

E' noto che le mescole a base di gomme e di elastomeri in genere, per poter dare origine a prodotti utilizzabili, devono subire un processo di vulcanizzazione, detto anche di "reticolazione", durante il quale si creano dei legami trasversali tra le diverse catene polimeriche degli elastomeri; normalmente, tali legami trasversali sono costituiti da ponti di zolfo (S), che si creano per addizione dello S in posizione allilica ai doppi legami delle catene polimeriche, addizione che viene favorita e catalizzata da opportune sostanze dette acceleranti, tra le quali TMTM (tetrametiltiourame monosolfuro) e TMDT (tetrametiltiourame disolfuro). L' uso di alcune di tali sostanze può comportare però la formazione di prodotti potenzialmente nocivi per la salute.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Atto nr. 358)

Una alternativa nota alla vulcanizzazione con zolfo è la vulcanizzazione basata sull' uso di perossidi; tale processo, però, presenta costo elevato, ed è di complessa situazione per la difficoltà di utilizzazione connessa all' uso dei perossidi.

Scopo del trovato è quello di realizzare un procedimento di vulcanizzazione che sia privo degli inconvenienti dei procedimenti noti, in particolare che risulti di costo contenuto, che non comporti rischi per gli operatori e che minimizzi i problemi connessi con il controllo della temperatura di vulcanizzazione. Il procedimento potrà essere applicato per ottenere parti di pneumatici ed altri articoli di gomma. E' anche uno scopo dell' invenzione quello di ottenere mescole autovulcanizzanti contenenti almeno un elastomero epossidato, la maggior parte delle quali siano utilizzabili per realizzare prodotti sicuri e non tossici per applicazioni in cui il prodotto, per esempio una tettarella per un poppatolo, può venire a contatto con cibi e/o con la pelle o con le mucose di un essere vivente.

I suddetti scopi sono raggiunti dal trovato, in base al quale viene realizzato un procedimento per effettuare la vulcanizzazione senza zolfo di elastomeri, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi:

- preparare una mescola includente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato ed una quantità prefissata di almeno un composto di formula

R1 - R - R2

PIERANGI Silvio
(iscrizione 4/12/82 n. 358)

dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R₁ e R₂ sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico; e

- trattare successivamente a caldo e sotto pressione la mescola così preparata.

Il trovato essendo inoltre relativo ad una mescola autovulcanizzante contenente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato, caratterizzata dal fatto di comprendere una percentuale prefissata di uno o più agenti vulcanizzanti di formula

$$R_1 - R - R_2$$

dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R₁ e R₂ sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico.

Rientra anche negli scopi del trovato una mescola autovulcanizzante contenente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato, caratterizzata dal fatto di comprendere una quantità prefissata di un secondo elastomero in cui le unità ripetitive della catena polimerica presentano almeno un gruppo carbossilico.

Secondo la preferita forma di attuazione dell' invenzione si parte da una gomma naturale già epossidata (ENR) ad un prefissato grado di epossidazione, compreso per esempio tra il 25 ed il 50 % molare, che è reperibile sotto il nome di EPOXIPRENE (Marchio

PIEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo n. 3587)

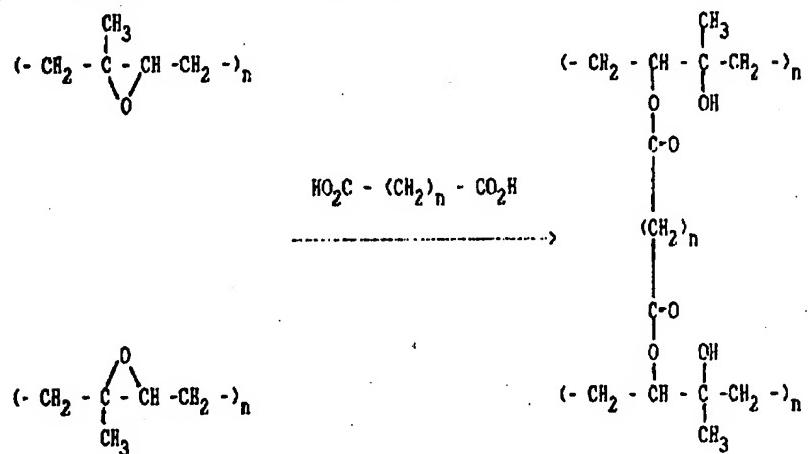
registrato) presso la MRPRA (Malaysian Rubber Producers' Research Association) e ad essa viene addizionato in quantità controllate, per esempio comprese tra 5 e 25-30 phr (parti in peso per ogni 100 parti in peso di gomma) un agente vulcanizzante costituito da un acido organico bicarbossilico o policarbossilico o da una miscela di acidi bi- e/o poli-carbossilici. Per applicazioni speciali l' aggiunta di acido bi- o poli-carbossilico può essere anche superiore. Possono essere utilizzati uno o più dei seguenti acidi, da soli o, ove possibile o opportuno, miscelati tra loro: ossalico, malonico, succinico, glutarico, adipico, sebacico, malelico, fumarico, ftalico, isoftalico, tereftalico, citrico. In particolare è risultato opportuno utilizzare in combinazione con l' acido bicarbossilico più adatto all' applicazione specifica un altro acido bicarbossilico avente un pK_a elevato, nella fattispecie compreso tra 0,5 e 5,5, per esempio acido fumarico, che funge da accelerante.

Secondo l' invenzione, oltre agli acidi bi- o poli- carbossilici, possono essere utilizzati come agenti vulcanizzanti in combinazione con un elastomero a prefissato grado di epoxidazione anche diammine, per esempio esametilendiammina, o composti aventi molecola presentante almeno due gruppi solfonici o clorosolfonici, oppure ancora composti aventi molecola comprendente in combinazione almeno un gruppo carbossilico con un gruppo amminico e/o solfonico o clorosolfonico o ancora almeno un gruppo amminico e un gruppo solfonico o clorosolfonico. Tutti questi gruppi, infatti, presentano la capacità di aprire l' anello epoxidico consentendo l'

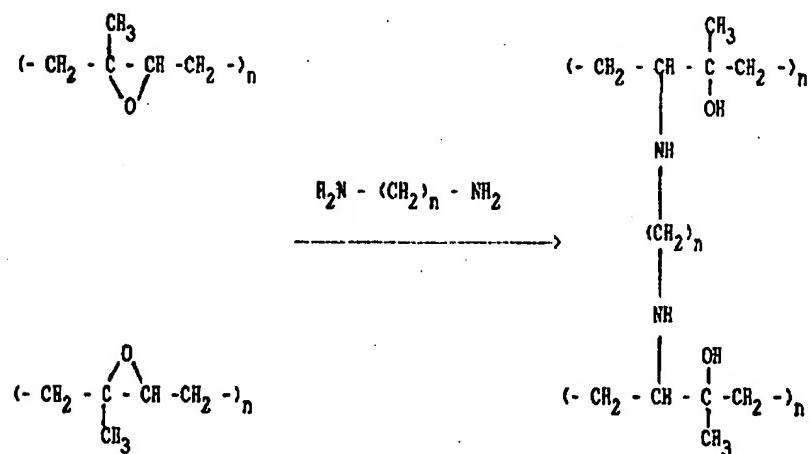
PIRELLI RISALDO
(iscrizione A/3 n. 358)

addizione trasversale dell' agente vulcanizzante su due catene polimeriche di elastomero adiacenti, secondo i seguenti schemi:

(A) - Addizione mediante gruppi carbossilici

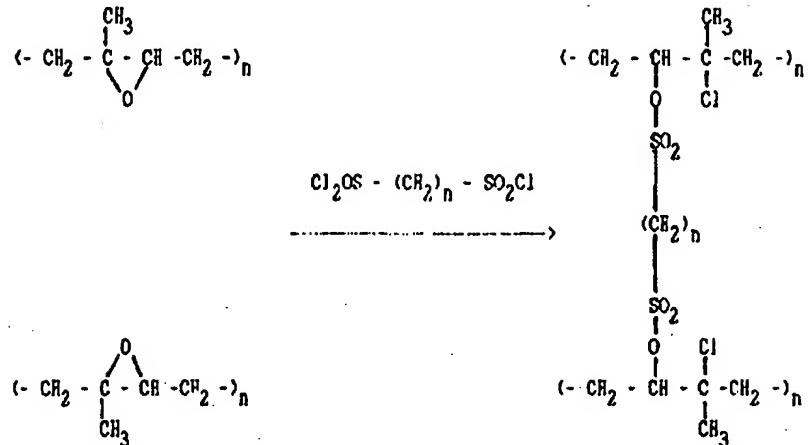


(B) - Addizione mediante gruppi amminici



PLEBANI Renaldo
(iscrizione Atto nr. 358)

(C) - Addizione mediante gruppi solfonici



Il procedimento di vulcanizzazione secondo l' invenzione risulta pertanto caratterizzato dal fatto che viene preparata una mescola a base di elastomeri epossidati e nella quale vengono usati come agenti vulcanizzanti uno o più composti (separatamente o mescolati tra loro) rispondenti alla formula generale

$$(1) \quad \text{R}_1 - \text{R} - \text{R}_2$$

dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R₁ e R₂ possono essere identici o differenti e sono, indifferentemente, un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico.

Successivamente, tale mescola, di solito previa formatura o con eventuale accoppiamento ad elementi ausiliari quali tele e simili, viene sottoposta, una volta ottenuto con essa il prodotto finale, all' azione del calore e della pressione secondo le tecniche di vulcanizzazione ben note e normalmente utilizzate nella vulcanizzazione con zolfo, fino ad ottenere la completa reazione dei gruppi funzionali R₁ e R₂ dell' agente vulcanizzante sugli anelli

epossidici dell' elastomero. Per esempio, tale fase di vulcanizzazione consiste nel mantenimento della mescola sotto pressione ad una temperatura compresa tra 130 e 180 °C per 20-60 minuti.

Secondo una delle principali caratteristiche dell' invenzione, grazie al fatto che, scegliendo opportunamente l' agente/gli agenti vulcanizzanti, la lunghezza del gruppo -R- può essere stabilita a piacere, si ottengono elastomeri vulcanizzati presentanti caratteristiche di rigidezza e di flessibilità prefissabili a priori; infatti, utilizzando composti vulcanizzanti secondo l' invenzione in cui la lunghezza del gruppo -R- sia ridotta, per esempio acido succinico o glutarico, o tetrametilendiammina, si otterrà un prodotto vulcanizzato in cui le catene polimeriche di elastomero sono collegate da elementi trasversali di lunghezza ridotta e, conseguentemente, l' elastomero vulcanizzato presenterà una certa rigidezza. Viceversa, utilizzando composti vulcanizzanti secondo l' invenzione in cui la lunghezza del gruppo -R- sia più elevata, per esempio acido sebacico, si otterrà un prodotto vulcanizzato in cui le catene polimeriche di elastomero sono collegate da elementi trasversali di lunghezza elevata, che lasciano le catene polimeriche tra loro collegate relativamente libere di muoversi una rispetto all' altra, fornendo un prodotto elastomerico vulcanizzato che presenta una elevata flessibilità.

Secondo l' invenzione è inoltre possibile influire sulle caratteristiche visco-elastiche del prodotto vulcanizzato non solo mediante la opportuna scelta della natura chimica (se R è arilene l'

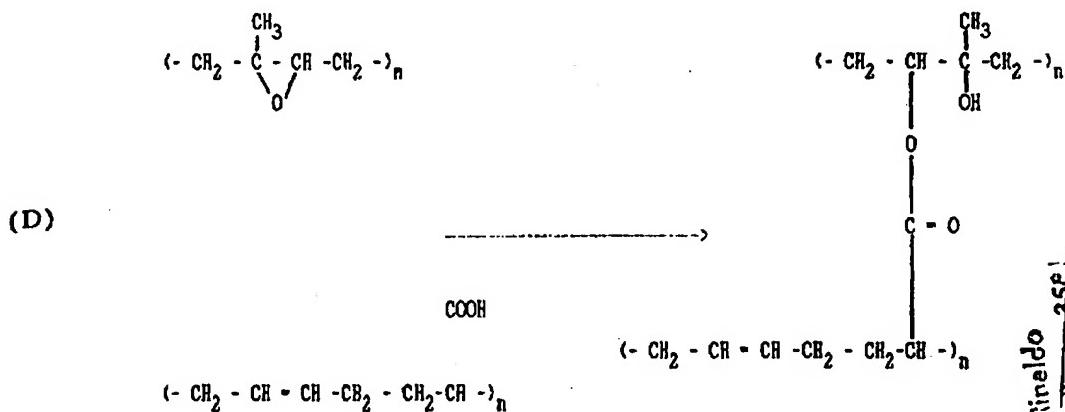
PIEBANI Rinaldo
(iscrizione Atto nr. 358)

ingombro sterico delle catene trasversali sarà ben diverso da quello ottenibile ove R sia, viceversa, alchilene, con le ovvie conseguenze sulle caratteristiche visco-elastiche del prodotto finale vulcanizzato) e della lunghezza del gruppo -R-, ma anche mediante la scelta del grado di epossidazione dell' elastomero epossidato facente parte della mescola di partenza, mediante un opportuno dosaggio stechiometrico dell' agente o degli agenti vulcanizzanti e, infine, mediante l' uso in combinazione di agenti vulcanizzanti aventi gruppi -R- diversi e, eventualmente, anche gruppi funzionali R₁, R₂ differenti. Si ottiene perciò una elevatissima flessibilità operativa, che permette di adeguare facilmente in fase di produzione le caratteristiche del prodotto vulcanizzato alle richieste.

Nel caso in cui sia R₁ che R₂ siano carbossile si otterranno dei legami trasversali tra le catene elastomeriche di tipo esclusivamente poliestere, secondo lo schema (A). Secondo una ulteriore caratteristica dell' invenzione, agli stessi risultati si giunge anche mediante una mescola in cui l' agente vulcanizzante sia uno degli elastomeri della mescola medesima, opportunamente funzionalizzato mediante gruppi carbossilici laterali. Si parte anche in questo caso da un elastomero epossidato ad un grado prefissato, per esempio ENR 25 o 50, e con questo si prepara una mescola miscelandolo con eventuali cariche, per esempio nerofumo, e con un altro elastomero, nel quale le unità ripetitive della catena polimerica presentano almeno un gruppo carbossilico, per esempio definito da

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

un copolimero butadiene-acido acrilico quale il prodotto che va sotto il nome di KRYNAC (Marchio Registrato) e che è distribuito dalla POLYSAR del gruppo BAYER, che è appunto un copolimero butadiene-acido acrilico al 30% molare di acido acrilico. Durante la successiva fase di vulcanizzazione, che si svolge con le medesime modalità prima descritte, si ottiene allora un collegamento laterale tra le catene di ENR e di KRYNAC con formazione di ponti esterici, secondo lo schema seguente:



Il prodotto vulcanizzato risultante, perciò, pur non avendo la caratteristica di poter presentare una flessibilità controllabile in base ad una opportuna scelta della lunghezza delle catene laterali (queste, infatti, secondo lo schema di reazione (D) sono tutte di uguale lunghezza), presenta però la caratteristica di non essere tossico, come i prodotti ottenibili dalle mescole ENR-acidi bi- o poli-carbossilici.

In base a quanto descritto, sia tali ultime mescole, sia quelle in cui al posto degli acidi organici si utilizzano diammine o molecole bi-solfonate, sia quelle a base di ENR-KRYNAC, possono pertanto

PIEBANI Rinaldo
Aut. n. 3561
fisichemico

essere definite mescole "autovulcanizzanti", ovvero "autoreticolanti", in quanto, portate nelle condizioni di vulcanizzazione, danno luogo alla formazione di legami trasversali tra le catene di elastomero senza che sia necessaria la presenza di zolfo e dei tradizionali acceleranti a base solforica, o di perossidi. Tale definizione risulta particolarmente indicata per le mescole a base di elastomeri epossidati ed elastomeri provvisti di gruppi carbossilici nelle unità ripetitive: mentre infatti, a stretto rigore, nel caso di mescole elastomero epossidato-composti di formula (1), questi ultimi possono essere visti come nuovi agenti vulcanizzanti specifici alternativi sia allo zolfo, sia ai perossidi, nel caso in cui la reazione di addizione sull'anello epossidico con formazione di esteri avviene direttamente tra gli elastomeri, ancorché tra loro differenti, la mescola di partenza risulta contenere, a parte le eventuali cariche, solamente elastomeri, ed è quindi propriamente autovulcanizzante.

L'invenzione sarà ora descritta con riferimento ad alcuni esempi specifici di attuazione.

ESEMPIO 1 - formulazione a elevata durezza

Operando con mescolatore aperto 14x16 pollici-due ruote, per 6 minuti viene preparata una mescola avente la seguente composizione:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25TM) 100 phr
nero fumo (N326) 80 phr
acido citrico 20 phr

PIEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

acido tereftalico 5 phr

Il polimero epossidato al 25% molare (ENR-25) è fornito dalla MRPRA (Malaysian Rubber Producers' Research Association). La mescola viene poi posta sotto pressa a 160°C per 20 minuti ed il prodotto vulcanizzato ottenuto viene sottoposto alle prove meccaniche (rottura a trazione, resilienza, durezza) e reometriche tradizionali, operando secondo le norme ASTM D2240, D2632, D2048, D412. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Prove meccaniche:

Modulo al 10% allungamento 2,22 MPa

" " al 25% " " 5,22 "

" " al 50% " " 12,50 "

Allungamento a rottura 52,9 %

Carico a rottura 13,50 MPa

Durezza (Shore-A) 95

Durezza (Shore-D) 50

- Resilienza (Reometro Monsanto MDR 2000E) a 160°C:

ML (Modulo minimo) 7,82 dN.m

MH (Modulo massimo) 56,87 "

T10 (tempo al 10% coppia) 0,23 minuti

T50 (" al 50% ") 1,09 minuti

T90 (" al 90% ") 4,19 minuti

- TAN delta (smorzamento) 0,017

ESEMPIO 2 - formulazione a media durezza

Operando come nell' esempio 1 viene preparata una mescola avente

la seguente composizione:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25 TM)	90 phr
Gomma butile clorurata	10 phr
nero fumo (N660)	80 phr
acido citrico	2,5 phr
acido sebacico	5,0 phr
zinco ossido	0,6 phr

La mescola viene poi posta sotto pressa a 170°C per 60 minuti ed il prodotto vulcanizzato ottenuto viene sottoposto a prove secondo ASTM D2240, D2632, D2048, D412. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Prove meccaniche:

Modulo al 10% allungamento	0,64 MPa
" " al 25% " "	1,57 "
" " al 50% " "	3,52 "
Allungamento a rottura	89,4 %
Carico a rottura	7,83 MPa
Durezza (Shore-A)	78

- Flessometro FIRESTONE (generazione di calore):

Temperatura finale

Deflessione prima del test

Deflessione dopo il test

- TAN delta (smorzamento)	0,663 (a -20°C)
	0,705 (a 0°C)
	0,690 (a +60°C)

PIEBANI Rinaldo
(firma) Albo nr. 358)



ESEMPIO 3 - formulazione a bassa durezza

Operando come nell' esempio 1 viene preparata una mescola avente la seguente composizione:

ENR-25 (EPOXIPRENE 25TM) 100 phr

nerofumo (N660) 50 phr

acido malelico 1,5 phr

acido citrico 1,5 phr

La mescola viene poi posta sotto pressa a 170°C per 60 minuti ed il prodotto vulcanizzato ottenuto viene sottoposto a prove secondo ASTM D2240, D2632, D2048, D412. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Reometro Monsanto MDR2000E (eseguito a 193°C):

ML 1,19

MH 12,02

T10 0,50

T50 6,22

T90 34,50

- Prove meccaniche:

Modulo al 10% allungamento 0,32 MPa

" " al 25% " " 0,73 "

" " al 50% " " 1,31 "

Modulo al 100% allungamento 2,92 MPa

" " al 150% " " 5,25 "

" " al 200% " " 8,01 "

Allungamento a rottura 200 %

PIEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

Carico a rottura 8,01 MPa
Durezza (Shore-A) 63
- Flessometro FIRESTONE (generazione di calore):
Temperatura finale 98°C
Deflessione prima del test 13,7 mm
Deflessione dopo il test 16,1 mm
- TAN delta (smorzamento) 0,231 (a +30°C)

ESEMPIO 4

Operando come nell'esempio 1 sono state preparate delle mescole contrassegnate da A a D, aventi la composizione riportata in Tabella 1. Successivamente le mescole sono state poste sotto pressa operando a 160°C per 45 minuti. Infine, il prodotto vulcanizzato così ottenuto è stato sottoposto a test secondo ASTM D2240, D2048, D2632, D412, ripetendo il test di allungamento meccanico su provini solo vulcanizzati e su provini vulcanizzati ed invecchiati mediante permanenza in aria per tre giorni a 70°C. I risultati sono riportati in Tabella 1.

PIEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

TABELLA 1

Composizione (phr)	A	B
ENR-25	100,0	100,0
nero fumo N339	50,0	40,0
a. tereftalico	10,0	
a. adipico		1,7
a. fumarico	5,0	
a. sebacico		6,6
ML	1,9	1,0
Reometro MH	63,0	43,1
a 193°C T10	0,53	1,01
Monsanto T50	3,44	5,16
MDR2000E T90	18,03	28,55
CR	11,10	13,60
Prova 25%	3,48	2,76
traz. 50%	6,40	5,07
(non inv.) 100%		12,1
AR	81	110
CR		12,00
Prova 25%		2,48
traz. 50%		4,87
(inv.) 100%		12,00
AR		101
Shore A	86	80

CR=carico di rottura; AR=allungamento a rottura.

ESEMPIO 5

Operando come nell'esempio 1 viene preparata una mescola avente la seguente composizione:

KRYNAC 221 (TM) 100 phr

ENR-50 (EPOXIPRENE 50 TM) 50 phr

nero fumo (N220) 45 phr

Il KRYNAC (elastomero funzionalizzato con gruppi carbossilici consistente in un copolimero butadiene-acido acrilico al 30% molare di acido acrilico) è distribuito dalla POLYSAR (BAYER). La mescola

viene poi posta sotto pressa a 150°C per 45 minuti ed il prodotto vulcanizzato ottenuto viene sottoposto a prove secondo ASTM D2240, D2632, D2048, D412 confrontando, limitatamente alle sole prove meccaniche di allungamento a rottura, provini solo vulcanizzati (ovvero trattati a caldo sotto pressione) e provini vulcanizzati e invecchiati mediane permanenza all'aria per tre giorni a 70°C. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- Reometro Monsanto MDR2000E a 193°C:

ML	1,15
MH	16,50
T10	0,51
T50	4,47
T90	19,57

- Prove di trazione (comparative su vulcanizzato):

	Normale	Invecchiato
Modulo al 10%	0,51 MPa	0,59 MPa
" " al 25%	0,86 "	0,98 "
" " al 50%	1,61 "	2,01 "
" " al 100%	2,88 "	4,23 "
" " al 200%	7,83 "	-
Allungamento a rottura	227 %	177%
Carico a rottura	9,56 MPa	10,2 MPa
Durezza (Shore-A)	72	-
Resilienza di rimbalzo	15%	-

- Flessometro FIRESTONE (su vulcanizzato):

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)



Temperatura finale 124°C
Deflessione prima del test 11,1 mm
Deflessione dopo il test 13,4 mm
- TAN delta (smorzamento) 0,679 (a 0 °C)
0,178 (a +60°C)

ESEMPIO 6

Operando come nell'esempio 1, ma in mescolatore chiuso (tipo Brabender plasticorder) viene preparata una mescola avente la seguente composizione:

KRYNAC 221 (TM) 50 phr
ENR-50 (EPOXIPRENE 50TM) 50 phr
NEOPRENE (polichloroprene) 50 phr

La mescola presenta la seguente caratterizzazione reometrica:

- Reometro Monsanto MDR2000E a 193°C:

ML	0,70
MH	6,12
T10	1,20
T50	7,56
T90	21,40

Vengono inoltre preparate due mescole "bianche", una a base solamente di gomma naturale epossidata (EPOXIPRENE-50) e l'altra a base di solo KRYNAC 221. Entrambe tali mescole mostrano assenza di vulcanizzazione nella prova reometrica (MH-ML=0).

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per effettuare la vulcanizzazione senza zolfo di

elastomeri, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi:

- preparare una mescola includente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato ed una quantità prefissata di almeno un composto di formula



dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R₁ e R₂ sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico; e

- trattare successivamente a caldo e sotto pressione la mescola così preparata.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta mescola viene trattata sotto pressa ad una temperatura compresa tra 130 e 180 °C per un tempo compreso tra 20 e 60 minuti, in modo da ottenere la completa reazione chimica di addizione di detti gruppi R₁ ed R₂ sugli anelli epossidici dell'elastomero epossidato.

3. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta mescola contiene una pluralità di composti chimici diversi miscelati tra loro e tutti rispondenti alla formula generale R₁-R-R₂ dove R, R₁ e R₂ sono come definiti nella rivendicazione 1; la quantità totale in peso, riferita al peso totale di elastomero epossidato, di detti composti chimici essendo compresa tra 0,1 e 30 parti in peso per ogni 100 parti in peso di elastomero epossidato.

PIEDAMO Rinaldo
(Inventore Albo nr. 358)

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta mescola viene preparata miscelando un elastomero epossidato ad un grado compreso tra il 20 ed il 50 % molare con un acido bi- o poli-carbossilico scelto nel gruppo consistente in acido ossalico, malonico, succinico, glutarico, adipico, sebacico, malelico, fumarico, italico, isofthalico, tereftalico, citrico, o con una miscela di due o più dei medesimi.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che per la preparazione di detta mescola viene utilizzato almeno un acido bi- o poli- carbossilico avente pK_a compreso tra 0,5 e 5,5, in funzione di accelerante.

6. Mescola autovulcanizzata contenente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato, caratterizzata dal fatto di comprendere una percentuale prefissata di uno o più agenti vulcanizzanti di formula



dove R è arilene, alchilene, alchenilene, sostituito o non, o una miscela degli stessi e dove R₁ e R₂ sono indifferentemente un gruppo carbossilico, un gruppo amminico o un gruppo solfonico o clorosolfonico.

7. Mescola secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto di contenere da 0,1 a 30 parti in peso, per ogni 100 parti di elastomero epossidato, di un acido bi- o poli- carbossilico scelto nel gruppo consistente in: acido ossalico, malonico, succinico,

P.T.P.A.N. Finistède
(iscrizione: Albo nr. 358)

glutarico, adipico, sebacico, maleico, fumarico, stalico, isostalico, tereftalico, citrico; o di una miscela degli stessi.

8. Mescola secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto di comprendere una miscela di almeno due degli acidi bi- o poli-carbossilici, in cui uno di detti acidi presenta un pK elevato.

9. Mescola secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto di comprendere una percentuale prefissata di una di-ammina.

10. Mescola autovulcanizzante contenente almeno un elastomero epossidato ad un grado prefissato, caratterizzata dal fatto di comprendere una quantità prefissata di un secondo elastomero in cui le unità ripetitive della catena polimerica presentano almeno un gruppo carbossilico.

11. Mescola secondo la rivendicazione 10, caratterizzata dal fatto di comprendere almeno un elastomero epossidato ed almeno un copolimero butadiene-acido acrilico.

12. Mescola secondo la rivendicazione 11, caratterizzata dal fatto che detto copolimero butadiene-acido acrilico è al 30% molare di acido acrilico e dal fatto che detto elastomero epossidato è ENR al 25 o al 50% molare di epossidazione.

13. Mescola secondo una delle rivendicazioni da 10 a 12, caratterizzata dal fatto di comprendere inoltre del policloroprene.

p.i.: FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione n. 550 nr. 358)



ATTO DI DESIGNAZIONE DELL'INVENTORE



I Signori BOGGIO Luigi, BONGIOVANNI Guido, FRANZOLIN Luigi, JORIO Paolo,
MODUGNO Corrado, PIANO Anna Maria, PLEBANI Rinaldo e PRATO Roberto
dello STUDIO TORTA Società Semplice,

Mandatari della FIRESTONE INTERNATIONAL DEVELOPMENT S.p.A.,
di nazionalità italiana,

con sede a 00129 Castel Romano (Roma), Via del Fosso del
Salceto, 13/15

per il deposito in Italia della domanda di Brevetto per
Invenzione Industriale **T09IA000363**
avente per titolo:

"PROCEDIMENTO PER LA VULCANIZZAZIONE SENZA ZOLFO DI UN ELASTOMERO E MEScole AUTOVULCANIZZANTI A BASE DI ELASTOMERI E POSSIDATI"

**e xpxxx kx xpx kx xx xxxxxxx xpx kx pxk x x kx xpx kx kx kx xdk x
xdex kx kx xpx kx kx pxk xdk xpx kx x xdk x xdk x x**

ପ୍ରକାଶକଳକାଳିତ୍ୟାଜାମାନା

xix-x

designano con il presente atto, quali inventori nella domanda suddetta:

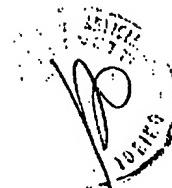
Franco CATALDO

Carlo PALMA

Torino, 16 Maggio 1991

II Mandatarij

PIFRANZI Rinaldo



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.